

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002)

PCT

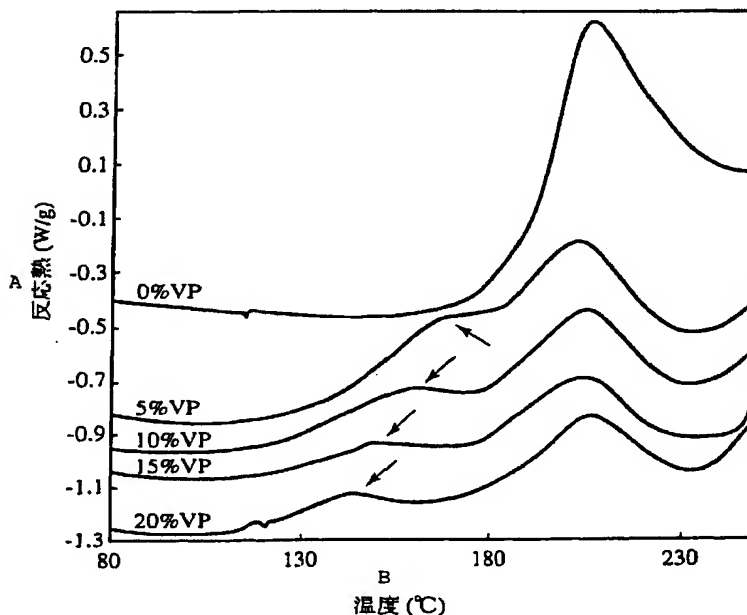
(10) 国際公開番号
WO 02/094962 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 109/00, [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
B32B 25/04, C08J 5/12, B60C 9/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04953
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 22 日 (22.05.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-152527 2001 年 5 月 22 日 (22.05.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ギザ エミール (GIZA, Emil) [PL/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町 3-5-5-837 Tokyo (JP). 中村 真明 (NAKAMURA, Masaaki) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町 3-2-6-404 Tokyo (JP). 吉川 雅人 (YOSHIKAWA, Masato) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市上水本町 3-16-15-102 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

[続葉有]

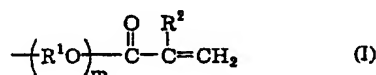
(54) Title: ADHESIVE COMPOSITIONS AND METHOD FOR BONDING TO RUBBER

(54) 発明の名称: 接着剤組成物及びゴムとの接着方法



A...HEAT OF REACTION (W/g)

B...TEMPERATURE (°C)



(57) Abstract: An adhesive composition which comprises (A) a conjugated diene polymer having a weight-average molecular weight of 500 to 100,000 and (B) a basic compound capable of donating an electron pair; and an adhesive composition which comprises (A) a conjugated diene polymer having a weight-average molecular weight of 500 to 100,000, (C) a compound having in the molecule at least three functional groups selected from among acryloyloxy, methacryloyloxy, and functional groups represented by the general formula (I), and (D) a compound having one or two acryloyloxy or methacryloyloxy groups in the molecule: (I) (wherein R¹, R² and m are each as defined in the description). Strong adhesion between an adherend and rubber can be attained by coating at least part of an adherend surface with the above adhesive composition to form an adhesive layer, irradiating the adhesive layer with ultraviolet light or a radiation at need, bringing a green rubber into contact with the adhesive layer, and then vulcanizing the green rubber while pressing the green rubber to the adhesive layer. The rubber-adherend composites thus obtained are useful for rubber reinforcements and rubber articles.

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

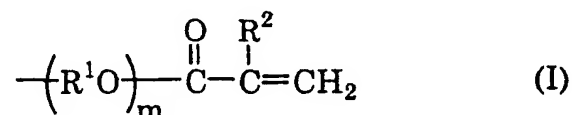
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明の接着剤組成物は、(A) 重量平均分子量500～100,000の共役ジエン系重合体および(B) 電子対供与性の塩基性化合物；又は、(A) 重量平均分子量500～100,000の共役ジエン系重合体、(C) 分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記一般式(I)：



(R¹、R²及びmは明細書で定義したとおり。) で表される官能基を有する化合物、及び(D) 分子内に1個又は2個のアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物を含有する。被着体表面の少なくとも一部を上記接着剤組成物で被覆して接着剤層を形成し、必要に応じて該接着剤層を紫外線又は放射線照射した後、未加硫ゴムを該接着剤層に圧着しながら加硫処理することにより、ゴムと被着体との間に強力な接着力が得られる。このようにして得られたゴム-被着体複合体は、ゴム補強材及びゴム物品に好適に利用される。

明 細 書

接着剤組成物及びゴムとの接着方法

5 技術分野

本発明は、接着剤組成物及び該接着剤組成物を用いた接着方法に関し、さらに詳しくは、ゴム用接着剤組成物、該接着剤組成物に必要に応じて紫外線等を照射した後、ゴムと被着体とを加硫接着するゴムとの接着方法、該接着方法を用いて得られたゴム補強材、及び該ゴム補強材を使用したゴム物品に関するものである。

10

背景技術

一般に、ゴムは高伸長、低弾性率を有する材料であるが、その特徴を生かして実用に供するために、プラスチックなど他の材料と複合することが行われている。この場合、ゴムと被着体とをゴム加硫の際に接着し両者を一体化することが、
15 接着面の形状が複雑なものにも容易、簡便に適用できるので、有用な方法として用いられている。また従来、接着力確保のためには、プラスチックを表面処理したり、接着剤組成物の成分を変更したり様々な方法が知られている。

接着剤組成物によるゴムとの接着方法としては、従来よりゴム成分を含む接着剤組成物に水や有機溶剤を溶剤として用いる溶剤型接着剤が広く用いられている。
20 この溶剤を用いる理由は、接着剤組成物を被着体に空隙なく被覆するために、液状にして被覆処理することなどであるが、接着部分が動的歪などの応力で破壊されないよう接着剤組成物の凝集破壊抗力を高めるために、接着層を固体化させる接着工程において、溶剤を蒸発などで除去してしまう場合が多い。このような接着層を固体化させる時に溶剤を除去する必要がある接着剤組成物の場合には、溶
25 剤は接着後の成分として有効に利用できないほか、環境保護のため溶剤の処理が必要になることが多く、無溶剤の接着剤組成物あるいは接着剤組成物を固体化させる接着工程において接着層に溶剤が取り込まれる接着剤組成物であることが望まれる。

このような接着剤組成物として、紫外線、可視光線、電子線などの放射線の照射あるいは熱などの外的エネルギーにより重合できる単量体を含む接着剤組成物
30

を用い、接着剤の被覆時は液状で被着体表面に空隙による接着不良が生じにくく、接着処理時に単量体を重合させることで、接着層を網状架橋化できる接着方法が知られている。このような接着剤組成物でゴムと接着させる方法としては、例えば特開昭 5 5 - 1 4 5 7 6 8 号公報（西独 公開特許 2916909C 公報）では、「少なくとも 1 種の二重結合を有する液状の炭化水素ポリマー、及び（又は）場合によつては少なくとも 1 種のポリアミン誘導体などからなる被覆加工用コンパウンドにより、電離放射線例えば電子ビームによって迅速かつ完全に外部から熱を供給することなく網状化することができ、またゴム基体に対し良好な接着力を有することができる」と記述されている。また同号公報の接着の方法は「完全に加硫された成形体上に塗布し、次いで網状化するか又は、各層を網状化されていない粗混合物上に塗布し、これと一緒に網状化することもできる。後者の処理法は、加硫処理を電子ビームによって行う場合には、粗混合物を網状化するために、加硫剤としての硫黄を使用すること及び（又は）加硫促進剤を使用することを省くことができる」と記述される。この接着の方法は、ゴム上で、ゴム成分と接着剤組成物を網状化させて固着させており、ゴムと接着剤組成物の網状化において加硫剤としての硫黄を使用すること及び（又は）加硫促進剤を使用することを省くことができることを特徴としている。しかしながら本発明者らの検討では、本発明における接着剤組成物および接着方法においては、接着剤組成物を必要に応じて紫外線、可視光線あるいは電子線などの放射線で網状化させた場合においても、未加硫ゴムを圧着させながら加熱すると、ゴムから接着剤層に硫黄が移行し、硫黄架橋反応に伴う強固な接着が得られることを見出した。

発明の開示

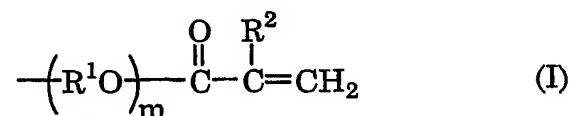
このような状況下で、本発明は、ゴム加硫と同時に、ゴムと被着体との間に優れた接着力を生じさせることができる新規な接着剤組成物、該接着剤組成物を用いる接着方法、ゴムと被着体との間の接着力が改善されたゴム補強材、及び該ゴム補強材を用いたゴム物品を提供することを目的とするものである。

本発明者は、上記の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、被着体を特定の接着剤組成物で被覆し、該接着剤組成物を必要に応じて紫外線又は放射線で照射した後未加硫ゴムを圧着して加硫すると、ゴムと被着体との間に強力な耐久性の

ある接着力が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A) 重量平均分子量 500～100,000 の共役ジエン系重合体および (B) 電子対供与性の塩基性化合物を含有することを特徴とするゴム用接着剤組成物を提供するものである。

- 5 また、本発明は、(A) 重量平均分子量 500～100,000 の共役ジエン系重合体及び (C) 分子中に 3 個以上のアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記一般式 (I) :



- 10 (R¹は炭素数 2～5 のアルキレン基を示し、R²は水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基を示す。m は 0～5 の整数である。) で表される末端基を有する化合物、及び (D) 分子内に 1 個又は 2 個のアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする紫外線又は放射線硬化性ゴム用接着剤組成物を提供するものである。

- 15 また、本発明は、ゴムと被着体とを接着剤組成物を介して接着するにあたり、被着体表面の少なくとも一部を前記接着剤組成物で被覆して接着剤層を形成し、必要に応じて該接着剤層を紫外線又は放射線照射した後、未加硫ゴムを該接着剤層に圧着しながら加硫処理することを特徴とする被着体とゴムとの接着方法を提供するものである。

- 20 さらに、本発明は、前記の接着方法を用いて得たゴム補強材、及びそのゴム補強材で補強したゴム物品、特にタイヤを提供するものである。

図面の簡単な説明

- 25 図 1 は、電子対供与性の塩基性化合物 4-ビニルピリジンが共役ジエン系重合体メタクリル化ポリブタジエンの加硫反応を促進する様子を示す、示差走査熱量計により測定した反応熱曲線を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第一の接着剤組成物は (A) 重量平均分子量 500～100,000

の共役ジエン系重合体および（Ｂ）電子対供与性の塩基性化合物を含有する。

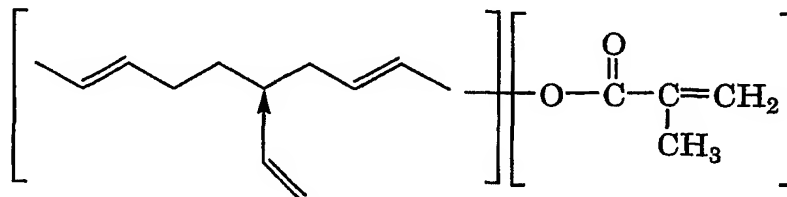
- （Ａ）成分の重量平均分子量（ M_w ）は、接着剤組成物の粘度が高くなり過ぎて加工困難にならない限りその上限に特に制限はないが、１００，０００を超えると接着剤組成物の塗布が困難になることがある。一方、 M_w が５００未満では
- ５ 圧着した未加硫ゴムを加硫したときに十分な接着力が得られないことがある。この点から、好ましい M_w の範囲は５００～１００，０００である。

- （Ａ）成分としての共役ジエン系重合体は、共役ジエン単独重合体、共役ジエン共重合体、及びこれらの変性重合体を含む。共役ジエン単量体としては、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ヘキサジエンなどが挙げられ、
- １０ 中でも１，３－ブタジエンが好ましい。共役ジエン共重合体としては、共役ジエン－芳香族ビニル共重合体が好ましい。芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α －メチルスチレンなどが挙げられ、中でもスチレンが好ましい。また、これら共役ジエン系重合体の主鎖は、硫黄と架橋反応の架橋部位となりやすい、アリル位に水素原子を有する炭素－炭素二重結合を、分子鎖内の単位として
- １５ 含むことが好ましい。本発明における上記共役ジエン系重合体としては、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン－ブタジエン共重合体、イソプレン－ブタジエン共重合体などが挙げられる。また、上記共役ジエン系重合体は、接着剤組成物を配合する温度において液状、特に０℃以下でも液状であると作業性および接着剤組成物の混合工程が容易で好ましく、また５０℃以上の温度でも液状でかつ蒸気圧が小さいことが好ましい。接着剤組成物を配合する温度において液状でなくても、接着剤組成物において上記共役ジエン系重合体が液状になれば特に制限されない。
- ２０

- さらに、共役ジエン系重合体の末端にラジカル重合性の不飽和二重結合を有する官能基を導入した変性重合体も用いることができる。このような官能基としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アリル基などが挙げられる。変性重合体としては、ブタジエン重合体の末端に、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を導入したものが特に好ましい。このような変性重合体は市販品あるいは試供品として入手可能である。
- ２５

- ３０ 例えばアクリロイル基（ $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ ）をブタジエン重合体の末端に導入し

たアクリル化ポリブタジエンとして、大阪有機化学工業（株）製の商標「BAC 45」（ポリブタジエン部位の $M_w = 2800$ 、粘度 $= 3.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、ケン化価 ≈ 49 ）などが挙げられる。また、例えば下記式：



5 で表されるメタクリル化ポリブタジエンとして、Ricon Resins I
NC. 製の商標「RIACRYL 3100」($M_w=5100$, メタクリロイル (オ
キシ) 基の個数=2/分子鎖); 同社製の商標「RIACRYL 3500」(M_w
=6800, メタクリロイル基の個数=9/分子鎖); 同社製の商標「RIACR
YL 3801」($M_w=3200$, メタクリロイル (オキシ) 基の個数=8/分子
10 鎖) などが挙げられる。

(B) 成分の、電子対供与性の塩基性化合物は、不対電子を有する窒素原子を含む化合物、或いは、熱分解により不対電子を有する化合物を生成する化合物である。

15 　　不對電子を有する窒素原子を含む化合物の例としては、(a) 芳香族アミン、
 　　　(b) アルデヒドアミン、(c) グアニジン類、(d) チオ尿酸類、(e) 複素環系
 　　　アミン、(f) 脂肪族アミン残基または複素環系アミン残基を含み、かつ、炭素－
 　　　炭素二重結合を有する重合性モノマーなどのアミン化合物を挙げることが出来る。
 　　　芳香族アミン (a) としては、アニリン、*m*-フェレンジアミン、2, 4-ト
 　　　ルイレンジアミンなどのアミノ基含有芳香族化合物が挙げられる。アルデヒドア
 20 　　ミン (b) としては、*n*-ブチルアルデヒドアニリンなどが挙げられる。グアニ
 　　　ジン類 (c) としては、ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジンなど
 　　　が挙げられる。チオ尿酸類 (d) としては、チオカルバニリド、ジエチルチオ尿
 　　　素、テトラメチルチオ尿素などが挙げられる。複素環系アミン (e) としては、
 　　　ピリジン、2-メチルイミダゾールなどの窒素含有複素環を有する化合物が挙げ
 25 　　られる。重合性モノマー (f) としては、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリ
 　　　ジン、*m*-(N, N-ジメチルアミノ) スチレン、*p*-(N, N-ジメチルアミ
 　　　ノ) スチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、

N-イソプロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-n-オクチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、1-ビニルイミダゾール、アリアルアミン、2,5-ジスチリルピリジン、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ビニル-2H-インダゾール、4-ジイソプロピルアミノ-1-ブテン、トランス-2-ブテン-1,4-ジアミン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、4-メチル-5-ビニルチアゾール、N-ビニルホルムアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N,N-ジエチルアクリルアミドなどが挙げられる。

- 10 上記の化合物に加えて、(g) 脂肪族アミン、および、(h) 上記 (a) ~ (g) 以外のアミン化合物も不対電子を有する窒素原子を含む化合物として用いることができる。脂肪族アミン (g) としては、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；エチレンジアミンなどのジアミン類；ポリエチレンポリアミンなどの高分子アミンなどが挙げられる。上記 (a) ~ (g) 以外のアミン化合物 (h) として
- 15 は、一級または二級アミノ基をアクリル化、メタクリル化などにより置換した置換アミン化合物が挙げられる。

これらの不対電子を有する窒素原子を含む化合物 (a) ~ (h) のうち、化合物 (a) ~ (f) が好ましく、化合物 (e) および (f) が特に好ましい。

- 熱分解により不対電子を有する構造を含む化合物を生成する化合物としては、
- 20 公知の加硫促進剤が好ましい。例えば、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのジスルフィド化合物が挙げられる。なお、熱分解により不対電子を有する構造を含む化合物を生成する化合物は、接着のための加硫処理時に、加硫温度である 130 ~ 180℃で分解することが好ましい。

- 被着体表面の少なくとも一部を前記接着剤組成物で被覆して接着剤層を形成し、
- 25 未加硫ゴムを該接着剤層に圧着しながら加硫処理する際に、未加硫ゴム中の硫黄が接着剤層に移行し、(A)成分とゴム成分が共加硫して被着体とゴムとの間に強固な接着が形成される。(B)成分は、(A)成分の不飽和部分と未加硫ゴムから移行してくる硫黄との反応を触媒する。(B)成分による加硫促進効果は、昇温速度 5℃/分で示差走査熱量計により測定した反応熱曲線により確認することができる。(A)成分 100重量部と硫黄 3重量部を混合した比較組成物 ((B)成分
- 30

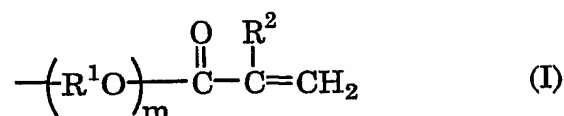
を含まない) の反応熱曲線においては、加硫反応に伴う反応熱ピークが 190℃ 以下の領域に見られないが、本発明の接着剤組成物 100 重量部と硫黄 3 重量部からなる混合物の反応熱曲線には、加硫反応に伴う反応熱ピークが 190℃ 以下の領域に存在する。反応温度が 190℃ 以下になると、一般に、ラジカル的な加硫反応よりも、加硫促進剤や電子対供与性塩基が関与した開環反応による加硫反応が促進される。(メタ)アクリロイル基などの比較的酸性の末端基を有する成分を含む接着剤組成物では、電子対供与性塩基が加硫反応に関与しにくくなる。従って、電子対供与性塩基 ((B) 成分) を添加して加硫し易くする必要がある。

- また電子対供与性塩基 ((B) 成分) から環状硫黄 S_8 などの硫黄系加硫剤に電子対を供与することは、ドナー・アクセプターの相互作用が生じていることを意味する。このため、接着剤組成物中の電子対供与性塩基の量や硫黄に対する塩基性の強さなどにより、未加硫ゴムから接着剤組成物内に移行する硫黄量も変化する。本発明者らは、一般的に電子対供与性塩基の量が多くなる、あるいは硫黄に対する塩基性が強くなると硫黄の移行量も多くなる傾向があることを見出した。
- 接着剤組成物による接着層内の硫黄量の分布レベルが高くなると、接着層とゴム組成物の界面における硫黄量も高くなり、ひいては硫黄加硫による接着レベルが高くなるため、電子対供与性塩基 ((B) 成分) を添加し接着剤組成物へ加硫剤が移行し易くする必要がある。

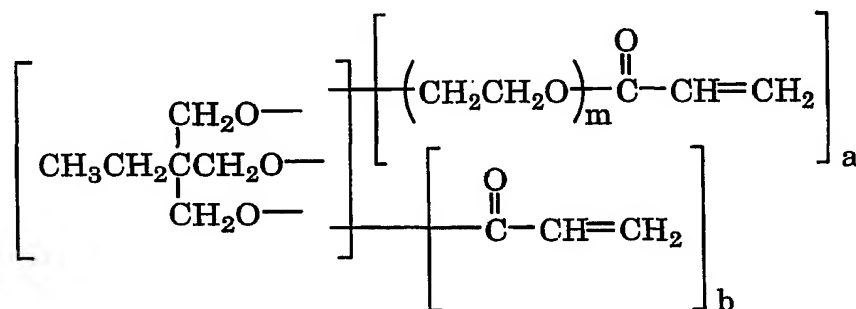
- (B) 成分の添加量は塩基の電子対供与性により異なるが、(A) 成分 100 重量部に対して 0.2～50 重量部が好ましい。0.2 重量部未満では (B) 成分による加硫促進効果が得られない。50 重量部を超えると加硫が過剰になり、接着剤組成物の物性が低下する。

- 前記接着剤組成物は、必要に応じて、下記の (C) 成分 ((A) 成分 100 重量部に対して 30～80 重量部) 及び／又は (D) 成分 ((A) 成分 100 重量部に対して 3～60 重量部) を含むことができる。

(C) 成分は、紫外線又は放射線照射により架橋可能な官能基を 1 分子中に 3 個以上、通常 3～8 個、有する化合物である。前記官能基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、及び式 (I) :

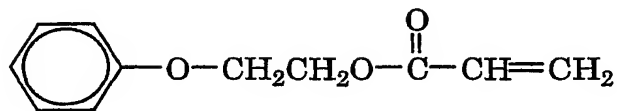


- (R^1 は炭素数2～5のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、好ましくは水素原子又はメチル基を示す。 m は0～5、好ましくは1～3の整数である。)で表される官能基が好ましく、式(I)で表される官能基が特に好ましい。アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を3個以上有する化合物としては、例えば、3価以上の多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルが挙げられる。多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが好ましく用いられる。式(I)で表される官能基を3個以上有する化合物は、市販品として入手可能なものとして、例えば式

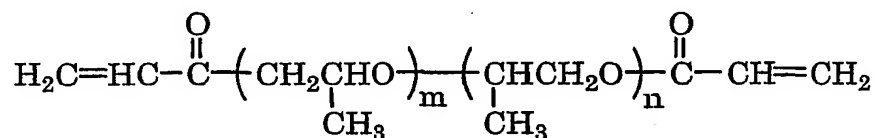


- (式中、 $m \times a = 3$; $a + b = 3$)で表されるペンタエリスリトールポリエトキシアクリレート(日本化薬(株)製の商標「KAYARAD THE-330」)、ペンタエリスリトールポリプロポキシアクリレート(同社製、商標「KAYARAD TPA-320」; 同社製、商標「KAYARAD TPA-330」)や、ジペンタエリスリトールポリアクリレート(荒川化学工業(株)製の商標「ビームセット700」)、ペンタエリスリトールポリアクリレート(同社製、商標「ビームセット710」)などが挙げられる。
- (D)成分は粘度調整剤であり、紫外線又は放射線照射によりラジカル重合が可能な官能基を1又は2個有する単官能又は2官能性液状化合物が好ましい。このような化合物としては、分子中にアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を1又は2個有するポリオキシアルキレン誘導体が好ましい。このような

粘度調整剤は市販品として入手可能であり、単官能の化合物としては、例えば、式



- (式中、 $n = 4$) で表されるフェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート (新中村化学工業 (株) 製; 商標「AMP-60G」, 商標「APG-400」), テトラヒドロフルフリルモノアクリレート (SARTOMER社製, 商標「SR-285」), イソオクチルモノアクリレート (SARTOMER社製, 商標「SR-440」) などが挙げられる。また、2官能の低分子化合物としては例えば



- (式中、 $m + n = 7$) で表されるポリプロピレングリコールジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製, 商標「APG-400」), ポリプロピレングリコールジメタクリレート (同社製, 商標「9PG」) などが挙げられる。

さらに、加工上必要に応じて、ラジカル反応性を有する低粘度液体を適宜混合することもできる。

- 15 前記接着剤組成物には、さらにエポキシ化合物、無機フィラー、及び高分子フィラーからなる群から選ばれた少なくとも一つの添加剤を、(A)成分100重量部に対して、合計で10～40重量部加えることができる。

- エポキシ化合物は加熱により架橋し、接着剤組成物に延性と強靱性とを付与することができる。例えば、フェノール類とホルムアルデヒドの縮合物をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とホルムアルデヒドの縮合物にエポキシ基あるいは(メタ)アクリル基を導入したノボラック型フェノール類樹脂などが挙げられる。これらの市販品としては、香川ケミカル (有) 製のエポキシノボラックアクリレート (商標「ENA」)、エポキシ基とカルボキシ基を含むノボラックアクリレート (商標「ENC」) などがある。

- 25 無機フィラーと高分子フィラーは、接着剤組成物のコスト低減のために好ましいが、同時に延性と強靱性を付与する効果も有する。無機フィラーとしては、ク

レー、シリカ、タルク、カーボンブラックなどが挙げられる。クレーとしては、NANOCOR INC. 社製のモンモリロナイトクレー（商標：「Nanomer P GW」、「Nanomer P G A」、「Nanomer P G V」、「Nanomer P G N」など）が市販されている。また高分子フィラーとしては、例えば、イソブチレンと無水マレイン酸との共重合体、変性ポリブタジエン、変性アクリロニトリルブタジエンコポリマーなどが挙げられ、市販品としては、(株)クラレ製のイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体（商標：「イソバン 1 0」、「イソバン 0 4」、「イソバン 1 1 0」）や、宇部興産（株）製のアミン基変性アクリロニトリルブタジエンコポリマー（商標：「HYCAR ATBN 1 3 0 0 x 1 6」）、カルボキシル基変性アクリロニトリルブタジエンコポリマー（商標：「HYCAR CTBN 1 3 0 0 x 8」）などがある。

本発明の第二の接着剤組成物は、(A) 重量平均分子量 5 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の共役ジエン系重合体、(C) 紫外線又は放射線照射により架橋可能な官能基を 1 分子中に 3 個以上有する化合物、及び (D) 粘度調整剤を含有する。第二の接着剤組成物の (A) 成分、(C) 成分および (D) 成分は、前記した (A) 成分、(C) 成分および (D) 成分と同じであり、ここではその詳細を記載するのを省略する。

ゴムとの強力な接着力が得られる限り、前記 (A)、(C) および (D) 成分の配合量は特に限定されないが、(A) 成分 1 0 0 重量部に対して、(C) 成分を 3 0 ~ 8 0 重量部、(D) 成分を 3 ~ 6 0 重量部配合するのが好ましい。

第二の接着剤組成物には、さらにエポキシ化合物、無機フィラー、高分子フィラー及び塩基性化合物からなる群から選ばれた少なくとも一つの添加剤を、(A) 成分 1 0 0 重量部に対して、合計で 1 0 ~ 4 0 重量部加えることができる。エポキシ化合物、無機フィラー、及び高分子フィラーは、第一の接着剤組成物に任意に添加されるものと同様である。前記塩基性化合物としては、第一の接着剤組成物の (B) 成分と同じ化合物が使用できる。

第二の接着剤組成物には、例えば、2, 4-ジエチルチオキサントン（例えば日本化薬（株）製；商標「KAYACURE DETX-S」）や、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル（同社製；商標「KAYACURE DMB I」）などの光開始剤を、(A) 成分 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ~ 1 0 重量部配合するのが好ましい。さらに、硫黄（例えば軽井沢製作所製の粉末硫黄）、加硫促

進剤（例えばメルカプトベンゾチアゾール（Flexys社製、商標「Perkacit MBT PDR-D」；ジサルファイド（AKZO社製、商標「Lucidol S-50」、又はパーオキシドなどを、（A）成分100重量部に対して、それぞれ0.1～3重量部配合してもよい。

- 5 本発明において、ゴムと接着される被着体の材質は特に限定されるものでないが、熱可塑性プラスチックが好ましい。熱可塑性プラスチックとしては、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン；ポリカーボネート、ポリアクリレート、ABS樹脂等のスチレン系樹脂；塩化ビニル樹脂などが挙げられるが、これらの中では、機械的強度が高く、かつ
- 10 通常の方法ではゴムとの接着が比較的困難なポリエステルが特に好ましい。また本発明で用いられるプラスチック被着体の形態は、フィルム、繊維、不織布、モノフィラメントコード、マルチフィラメントコードのいずれでもよく、押出成形品や射出成形品でもよい。

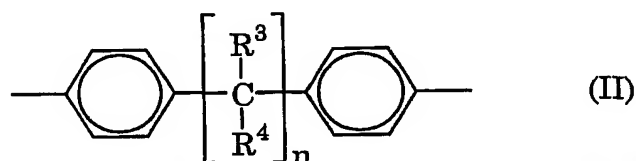
- 本発明の接着方法においては、先ず被着体表面の少なくとも一部、例えばシート状被着体の一方の面に、浸漬、はけ塗り、流延、噴霧、ロール塗布、ナイフ塗布などにより上記接着剤組成物の塗膜を形成する。かかる被着体表面は、予め電子線、マイクロ波、コロナ放電、プラズマ処理等の前処理加工されたものでもよい。接着剤組成物層の厚みは0.5～50 μm が好ましく、1～10 μm が特に好ましい。

- 20 次に、このようにして形成された接着剤組成物層は、紫外線又は放射線照射される。放射線には、電子線やガンマ線などが含まれ、公知の方法で照射される。一般に、紫外線照射の場合、照射量は100～3000 mJ/cm^2 であり、照射時間は1～30秒である。電子線照射の場合、照射量は2～50 MRad であり、照射時間は0.5～30秒である。この照射によるラジカル反応で接着剤組成物はある程度硬化される。第一の接着剤組成物を使用した場合には、紫外線又は放射線照射を省略することができる。次いで、未加硫ゴムを接着剤組成物層に5～50 kgf/cm^2 の圧力で圧着しながら140～190℃で10～30分間加熱することにより、接着剤組成物のベースポリマー（（A）成分）とゴムとの間で共加硫反応が生じ、接着剤組成物とゴムとの間の強力な接着力が得られる。

- 30 本発明の接着方法においては、被着体表面の少なくとも一部にアンダーコート

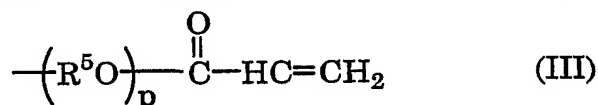
層（プライマー層）を形成した後、その上に前記接着剤組成物を塗膜することが好ましい。アンダーコート層の厚みは1～10 μmが好ましい。アンダーコート組成物としては、被着体の材質に応じて適宜公知の接着処理剤を使用することができる。アンダーコート組成物は特に限定されるものではないが、好ましくは、

5 (E) 下記一般式 (II) :



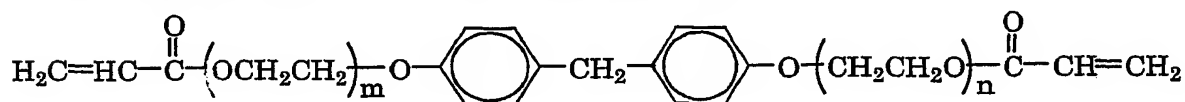
(式中、R³及びR⁴は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～3のアルキル基、好ましくは水素原子又はメチル基を表す。nは1～3の整数である。) で表されるビスフェノール骨格を有する化合物100重量部に対して、(F)分子内に3
10 個以上のアクリロイルオキシ基及び／又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物物を5～50重量部含む組成物である。

(E) 成分は、一般式 (II) で表されるビスフェノール骨格に加えて、式 (III) :



(R⁵は炭素数2～5のアルキレン基、好ましくはエチレン基を示す。pは1～
15 5、好ましくは1～3の整数である。) で表される末端基を有する化合物が好ましい。

(E) 成分は市販品として入手可能であり、例えば、式 :



(式中、m+n=4) で表されるエトキシ化ビスフェノールFジアクリレート (日
20 本化薬 (株) 製、商標「KAYARAD R-712」)、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート (同社製、商標「KAYARAD R-551」)、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (SARTOMER社製、商標「SR-348」、商標「SR-480」、商標「SR9036」)、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート (荒川化学工業 (株) 製、商標「ビームセット750」) な
25 どが挙げられる。

前記 (F) 成分としては、前記接着剤組成物の (C) 成分と同じ化合物を使用

することができる。

さらに、アンダーコート組成物には、塗膜の強度向上のために、前記接着剤組成物の (A) 成分と同じ共役ジエン系重合体を成分 (E) 100 重量部に対して 0.5~10 重量部混合することもでき、所望により、前記粘度調整剤や光開始剤を成分 (E) 100 重量部に対して、それぞれ、5~30 重量部、
0.1~5 重量部添加することもできる。また、ラジカル反応の促進剤としてスチレンモノマーを成分 (E) 100 重量部に対して、1~20 重量部加えることもできる。さらに、上記の成分に加えて、前記接着剤組成物で説明したのと同じエポキシ化合物、無機フィラー、高分子フィラー及び塩基性化合物からなる群から選ばれた少なくとも一つの添加剤を成分 (E) 100 重量部に対して、合計で 5~10 重量部加えることができる。

このような組成のアンダーコート組成物の塗布面には、紫外線又は放射線照射することが好ましい。

本発明においては、被着体にアンダーコート層を形成し、アンダーコート層の上に接着剤組成物層を積層し、さらに必要に応じて紫外線又は放射線照射をした後、未加硫ゴムを圧着して加硫を行い、被着体／アンダーコート層／接着剤組成物層／ゴムがこの順で積層された複合体を得るのが好ましい。

本発明において用いられるゴム成分は特に限定されるものではなく、例えば天然ゴム；ポリイソプレン合成ゴム (IR)、ポリブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、クロロプレンゴム (CR)、ブチルゴム (IIR) 等の共役ジエン系合成ゴム；エチレン-プロピレン共重合体ゴム (EPM)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM)、ポリシロキサンゴムなどか挙げられるが、これらの中では天然ゴム及び共役ジエン系合成ゴムが好ましい。また、ゴムは二種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのゴムの加硫は、例えば硫黄；テトラメチルチラリウムジスルフィド、ジペンタメチレンチラリウムテトラサルファイドなどのチラリウムポリサルファイド化合物；4,4-ジチオモルフォリン；p-キノンジオキシム；p,p'-ジベンゾキノンジオキシム；環式硫黄イミド；過酸化物を加硫剤として行うことができるが、好ましくは硫黄である。

また、ゴムには、前記の配合成分以外に通常ゴム業界で用いられるカーボンブラック、シリカ、水酸化アルミニウム等の充填剤加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤などの各種配合剤を、適宜配合することができる。さらに、各種材質の粒子、繊維、布などとの複合体としてもよい。

- 5 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

下記の方法により、ゴムと被着体との複合体を作成し、各テストを行った。

1. ポリエステルフィルムーゴム複合体

- 10 厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人（株）製、商標；テترون（タイプO））の一方の面に、第1表に示す組成のアンダーコート組成物をフィルムコーター装置により塗布してアンダーコート層を形成した後、紫外線照射装置（（株）アイグラフィックス製；型式：ECS-301G1）で紫外線照射（500mJ/cm²の強度で5秒間、又は、1000mJ/cm²の強度で10秒間）、または、電子線照射装置（（株）アイグラフィックス製；型式：エレクトロカーテンCB250/15/180L）で電子線照射（照射量：40又は25MRad）した。

- 次に、このように処理されたアンダーコート層の上に、フィルムコーター装置を用いて、第1表に示す組成の接着剤組成物を塗布して接着剤層を形成した。紫外線照射（500mJ/cm²の強度で5秒間、又は、1000mJ/cm²の強度で10秒間）後、電子線照射（照射量：7、15又は20MRad）後、または、照射することなく以下のようにして加硫を行い80mm×80mmの大きさのポリエステルフィルムーゴム複合体を得た。

未加硫ゴム

厚さ：2.3mm

- 25 配合：下記表に示した

配 合 組 成	(重量部)
天然ゴム	100
カーボンブラック	40
ステアリン酸	2
石油軟化剤	2

亜鉛華	5
老化防止剤**	1.5
N-tert-ブチル-2-ペンゾチアゾリルスルフェンアミド	1.2
ジフェニルグアニン	0.75
硫黄	2.5

(注) :

** N-フェニル-N-イソプロピル-p-フェニレンジアミン

加硫条件

- 5 圧着圧力 : 15 kg/cm^2
 加硫温度 : 160°C
 加硫時間 : 20 分間

2. ポリエステルコードーゴム複合体

- 10 連続工程において、撚り構造が $1500 \text{ d}/2$ 、下撚り数が 39 回/ 10 cm 、上撚り数が 39 回/ 10 cm のポリエチレンテレフタレート製タイヤコードを第 1 表に示す組成のアンダーコート組成物に浸漬し、スクィーズロールを通過させて過剰のアンダーコート組成物を除いた。次いで、 150 cm/分 のコード速度で紫外線照射装置の光硬化ゾーンを通過させアンダーコート層を紫外線照射 (1
 15 000 mJ/cm^2 の強度で 10 秒間) した。

紫外線硬化アンダーコート層を有するコードを第 1 表に示す組成の接着剤組成物に浸漬し、スクィーズロールを通過させて過剰の接着剤組成物を除いた。次いで、 150 cm/分 のコード速度で紫外線照射装置の光硬化ゾーンを通過させ接着剤組成物層を紫外線照射 (1000 mJ/cm^2 の強度で 10 秒間) した。

- 20 このようにして得られた接着剤処理ポリエステルコードを、上記表に示した配合の厚さ 2.3 mm の未加硫ゴム組成物に埋め込み、圧力 20 kgf/cm^2 、温度 160°C で 20 分間加硫し、ポリエステルコードーゴム複合体を得た。

3. ナイロンコードーゴム複合体

- 撚り構造が $1260 \text{ d}/2$ 、下撚り数が 39 回/ 10 cm 、上撚り数が 39 回
 25 $/10 \text{ cm}$ の東レ (株) 製タイヤコードを用い、アンダーコート層を電子線照射 (照射量 : 40 MRad) 下以外はポリエステルコードーゴム複合体の作成と同

様にしてナイロンコードーゴム複合体を得た。

4. フィルム剥離テスト

ポリエステルフィルムーゴム複合体を25mm幅にカットして剥離テスト用試験片を調製した。

- 5 この試験片を用いて、ゴム層とポリエステルフィルムの剥離テストを、剥離角180度（T形剥離）、引張り速度50mm/分で行い、剥離強度を求めた。また、剥離後フィルムの表面積に対する被覆ゴムの面積率（ゴム付着率）を測定し、下表に従いゴム付着のランク付を行った。これらの結果を表1に示した。

ゴム付着のランク	ゴム付着率	剥離後のフィルムの状態
A+	—	フィルムが切れている
A	100～80%	フィルムが切れていない
B	80～60%	フィルムが切れていない
C	60～40%	フィルムが切れていない
D	40～20%	フィルムが切れていない
E	20～0%	フィルムが切れていない

10

5. コード引張テスト

ポリエステルコードーゴム複合体及びナイロンコードーゴム複合体からコードを掘り起こし、30cm/分の速度でコードを複合体から剥離するときの抗力を測定し、これと接着力（張力）とした。また、剥離後コードの表面積に対する被覆ゴムの面積率を測定し、下表に従いゴム付着のランク付を行った。これらの結果を表1に示した。

15

ゴム付着のランク	ゴム付着率	剥離後のコードの状態
A+	—	コードが切れている
A	100～80%	コードが切れていない
B	80～60%	コードが切れていない
C	60～40%	コード切れていない
D	40～20%	コードが切れていない
E	20～0%	コードが切れていない

6. 反応熱曲線

各接着剤組成物を紫外線照射して (500 mJ/cm^2 で5秒間)、フィルムを作製した。フィルムを細かく切り刻み、30メッシュの金網で分別し各粉末を得た。各粉末100重量部に対して3重量部の不溶性硫黄 (80メッシュ以下) を加え、均一に混練し、各試料を作製した。

試料を入れたステンレス製耐圧パンを示差走査熱量計にセットし、加硫が開始しない 70°C に5分間保持した。その後、 5°C/分 で昇温し反応熱量 (W/g) を測定し、反応熱曲線を得た。

このようにして得た反応熱曲線の一例を図1に示す。各試料の組成は次の通りである。

試料の組成

	接着剤組成物 (重量部)		硫黄 (重量部)
	(A) 成分	(B) 成分	
0%VP	100	0	3
5%VP	95	5	3
10%VP	90	10	3
15%VP	85	15	3
20%VP	80	20	3

(A) 成分: メタクリル化ポリブタジエン (RIACRYL 3100)

(B) 成分: 4-ビニルピリジン

図1から明らかなように、(B) 成分 (電子対供与性塩基化合物: 4-ビニルピリジン) を含まない場合 (0%VP) には、 190°C 以下、特に 180°C 以下の領域で曲線のベースラインは平坦でありピークが見られない。しかし、(B) 成分を添加すると、加硫反応によるショルダーピーク (矢印で示した) が $120 \sim 190^\circ\text{C}$ の領域に現れる。このショルダーピークの変曲点を微分により求め、表1に反応熱ピーク温度として記載した。

7. 硫黄の移行量 (ゴム→接着剤組成物)

前記した方法で作成したポリエステルフィルム-ゴム複合体をフィルム面に垂直な方向に切断した。この断面を、X線物質分析装置を備えた走査型電子顕微鏡で観察し、さらに、ゴム層、接着剤層、フィルム層の硫黄による蛍光X線のカウ

ント量を測定した。ゴム層から接着剤層への硫黄の移行量を、接着剤層の硫黄含量が、ゴム層の硫黄含量の平均分布量に対してより高いか低いかで評価した。

8. 空気入りタイヤ

- 5 撚り構造が1500d/2、下撚り数が39回/10cm、上撚り数が39回/10cmのポリエチレンテレフタレート製タイヤコードを、第1表に示す組成のアンダーコート組成物に浸漬し、スクィーズロールを通過させて過剰のアンダーコート組成物を除いた。次いで、150cm/分のコード速度で紫外線照射装置の光硬化ゾーンを通過させアンダーコート層を紫外線照射(1000mJ/cm²の強度で10秒間)した。
- 10 紫外線硬化アンダーコート層を有するコードを第1表に示す組成の接着剤組成物に浸漬し、スクィーズロールを通過させて過剰の接着剤組成物を除いた。次いで、150cm/分のコード速度で紫外線照射装置の光硬化ゾーンを通過させ接着剤組成物層を紫外線照射(1000mJ/cm²の強度で10秒間)し比較例14、および実施例37の接着剤処理ポリエステルコードを作成した。
- 15 このようにして得られた比較例14、および実施例37の接着剤処理ポリエステルコードをカーカスプライとして1層用いて、155R13のサイズの空気入りラジアルタイヤを作成した。
- #### 9. タイヤ走行後のポリエステルコード-ゴム複合体の接着力
- 20 比較例14のタイヤと実施例37のタイヤをJIS D4202で決められる規定リムで組んだ後、一般乗用車に取り付けて、平坦なアスファルト路面上で速度30Km/hで10Km走行(慣らし走行)させた。実施例37のタイヤはさらに一般路にて10000km走行させた。走行後のコード強力(N)をJIS L1017に従い測定した。又、両タイヤのサイド部からプライコード方向100mm、周方向25mmのサンプルをナイフで切り出し、コードを掘り起こし、30cm/分の速度でコードをサイドゴムから剥離する時の抗力(N)を測定し、これを接着力とし下表に記入した。なお参考までに通常タイヤコード接着剤であるRFL処方を用いたタイヤを実施例37のタイヤと同様に走行させたときのコード強力及び接着力も下表に記入した。
- 25

	走行距離	走行後コード強力	走行後接着力
比較例 14 (コントロールタイヤ)	10 km	228 N	3 N/本
実施例 37 (本発明のタイヤ)	10010 km	242 N	21 N/本
RFL組成物 (参考)	10010 km	239 N	20 N/本

5

第1-1表

	比較例 1		実施例 1		実施例 2	
	アンダーコート層	接着剤層	アンダーコート層	接着剤層	アンダーコート層	接着剤層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}						
RIACRYL 3100 ^{*3}						
BAC45 ^{*4}	12	50	12	50	12	50
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}	10		10		10	
SR-440 ^{*9}		15				
AMP-60G ^{*10}						
スチレン	5		5		5	
多官能性化合物						
9PG ^{*11}		15		13		13
APG-400 ^{*12}	15		15		15	
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}	30		30		30	
KAYARAD R551 ^{*14}						5
ビームセツト 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}						
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー 5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン				20		15
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン						
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン						
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						

2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}						
KAYARAD TPA-320 ^{*18}						
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	20	10	20	10	20	10
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}						
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16						
イソバン 10 ^{*7}	5	5	5	2	5	2
バイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}		2		2		2
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	3	3	3	3	3	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	500	500	500	500	500	500
紫外線照射時間 (秒)	5	5	5	5	5	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	8		249		231	
ゴム付着	E		A+		A	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (℃)	なし		—		—	
走査型電顕-X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	ゴム層より低い		—		—	

第1-2表

	実施例 3		実施例 4		比較例 2	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}						
RIACRYL 3100 ^{*3}					5	
BAC45 ^{*4}	12	45	12	50		
(D) 成分						
単官能性化合物						

SR-285 ^{*8}	10		10			
SR-440 ^{*9}						
AMP-60G ^{*10}		13			9	54
スチレン	5		5		6	
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}	15		15	13	9	18
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}	30		30			
KAYARAD R551 ^{*14}						
ビームセット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}		10		10	15	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー-5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン		15		10		
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン						15
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン						
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}					20	7
KAYARAD TPA-320 ^{*18}						
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	20	10	20	10		
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}					20	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16					6	
イソバン 10 ^{*7}	5	2	5	2	5	
バイロン 300 ^{*27}					2	3
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}		2		2		
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	3	3	3	3	3	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	

放射線処理条件

紫外線照射量 (mJ/cm ²)	500	500	500	500	500	500
紫外線照射時間 (秒)	5	5	5	5	5	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	220		224		20	
ゴム付着	A		A		E	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		—		なし	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		—		ゴム層より低い	

第 1 - 3 表

	実施例 5		実施例 6		実施例 7	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}						
RIACRYL 3100 ^{*3}	5	10	5	19	5	34
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}				5		
SR-440 ^{*9}						
AMP-60G ^{*10}	9	25	9	3	9	3
スチレン	6	3	6	6	6	5
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}	9	18	9	18	9	18
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}						
ビームセツト 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	15		15	4	15	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー 5100 ^{*26}						
アニリン						

ピリジン	2		2		6	
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン	25		20		18	
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン						
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}	20	7	20	15	20	9
KAYARAD TPA-320 ^{*18}						
KAYARAD TPA-330 ^{*19}						
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	20	5	20	5	20	2
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16	6		6		6	
イソバン 10 ^{*7}	5		5		5	
バイロン 300 ^{*27}	2	2	2			
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}					2	2
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	3	3	3	3	3	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	500	500	500	500	500	500
紫外線照射時間 (秒)	5	5	5	5	5	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	63		72		206	
ゴム付着	D		D		B	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		160°C		—	
走査型電顕-X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		ゴム層より高い		—	

第1-4表

実施例 8	実施例 9	実施例 10
アンダー 接着剤	アンダー 接着剤	アンダー 接着剤

	コート層	層	コート層	層	コート層	層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}						
RIACRYL 3100 ^{*3}	5	45	5	55	5	67
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}						
SR-440 ^{*9}						
AMP-60G ^{*10}	9		9		9	
スチレン	6	3	6		6	
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}	9	18	9	18	9	12
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}						
ビームセット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	15	3	15		15	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー 5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン		15		15		15
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン		4				
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}	20	7	20	7	20	4
KAYARAD TPA-320 ^{*18}						
KAYARAD TPA-330 ^{*19}						
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	20		20		20	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16	6		6		6	

イソバン 10 ^{*7}	5		5		5	
バイロン 300 ^{*27}	2	2	2	2	2	
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}						
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	3	3	3	3	3	2
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	500	500	500	500	500	500
紫外線照射時間 (秒)	5	5	5	5	5	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	257		260		186	
ゴム付着	A+		A+		B	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	150°C		—		—	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	ゴムより高い		—		—	

第 1 - 5 表

	実施例 1 1		比較例 3		実施例 1 2	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}					10	57
RIACRYL 3100 ^{*3}	5	81	5	100		
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}						
SR-440 ^{*9}						
AMP-60G ^{*10}	9		9		12	
スチレン	6		6		6	
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}	9	5	9	0	12	18
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}						
ヒームセツト 750 ^{*15}					10	

KAYARAD R-712 ^{*16}	15		15		20	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン		9				15
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン						
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}	20	3	20	0		
KAYARAD TPA-320 ^{*18}						
KAYARAD TPA-330 ^{*19}					24	7
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	20		20			
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16	6		6			
イソバン 10 ^{*7}	5		5			
バイロン 300 ^{*27}	2		2			
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}					3	
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	3	2	3	0	3	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000	1000	1000	500
紫外線照射時間 (秒)	10	10	10	10	10	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	98		8		270	
ゴム付着	C		E		A	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						

反応熱ピーク温度 (°C)	—	なし	—
走査型電顕—X線物質分析			
接着剤組成物層の硫黄量	—	ゴム層より低い	—

第1—6表

	比較例 4		実施例 1 3		比較例 5	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}	10	50	10	50	5	42
RIACRYL 3500 ^{*2}						
RIACRYL 3100 ^{*3}						
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}	2	15	2			
SR-440 ^{*9}					10	15
AMP-60G ^{*10}						
スチレン						
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}		20		17	8	20
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}					32	
ビームセツト 750 ^{*15}	35		35			
KAYARAD R-712 ^{*16}						
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン	8		8			
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン				18		
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}						

KAYARAD TPA-320 ^{*18}						
KAYARAD TPA-330 ^{*19}						
ビームセット 710 ^{*20}	20	12	20	12		
ビームセット 700 ^{*21}					25	18
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	10		10		10	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16					5	
イソバン 10 ^{*7}	12		12			
バイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}					3	3
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}						
KAYACURE DMBI ^{*24}	3	3	3	3	2	2
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	500	500	500	500	1000	1000
紫外線照射時間 (秒)	5	5	5	5	10	10
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	6		254		13	
ゴム付着	E		A+		E	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		—		—	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		—		—	

第 1 - 7 表

	実施例 1 4		比較例 6		実施例 1 5	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}	5	42				
RIACRYL 3500 ^{*2}			10	60	10	42
RIACRYL 3100 ^{*3}						
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}						
SR-440 ^{*9}	10	5			10	
AMP-60G ^{*10}						

スチレン			10	3		
多官能性化合物						
9PG ^{*11}			14		14	
APG-400 ^{*12}	8	15		15		20
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}	32				18	
ビームセット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}			36		18	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン					4	23
エチレンジアミン		15				
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキューアー5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン			4			
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン						
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}				8		8
KAYARAD TPA-320 ^{*18}			12		12	
KAYARAD TPA-330 ^{*19}			6		6	5
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}	25	18				
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	10		6		6	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16	5			10		
イソパン 10 ^{*7}						
パイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}	3	3		2		
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}			2	2	2	2
KAYACURE DMBI ^{*24}	2	2				
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000	500	1000	500
紫外線照射時間 (秒)	10	10	10	5	10	5

EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	190		22		178	
ゴム付着	B		E		B	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	156°C		—		159°C	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	ゴム層より高い		—		ゴム層より高い	

第1-8表

	実施例 1 6		実施例 1 7		実施例 1 8	
	アンダー	接着剤	アンダー	接着剤	アンダー	接着剤
	コート層	層	コート層	層	コート層	層
(A) 成分						
RIACRYL 3801* ¹						
RIACRYL 3500* ²	10	45	10	45	10	45
RIACRYL 3100* ³						
BAC45* ⁴						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285* ⁸						
SR-440* ⁹			10	3	10	3
AMP-60G* ¹⁰						
スチレン	10	3				
多官能性化合物						
9PG* ¹¹	14		14		14	
APG-400* ¹²		15		15		15
(E) 成分						
SR-348* ¹³						
KAYARAD R551* ¹⁴	18		18		18	
ビーマセツト 750* ¹⁵						
KAYARAD R-712* ¹⁶	18		18		18	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252* ²⁵						
フジキューアー 5100* ²⁶	4					
アニリン		15		20		
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						

4-ビニルピリジン			4			
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン					4	
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						15
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}		8		8		8
KAYARAD TPA-320 ^{*18}	12		12		12	
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	6		6		6	
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	6		6		6	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16		10		5		10
イソバン 10 ^{*7}						
バイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}		2		2		2
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	2	2	2	2	2	2
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	500	1000	500	1000	500
紫外線照射時間 (秒)	10	5	10	5	10	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)		159		204		188
ゴム付着		C		B		B
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)		—		—		—
ゴム付着		—		—		—
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)		—		—		—
走査型電顕-X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量		ゴム層より高い		ゴム層より高い		—

第1-9表

実施例 19		実施例 20		実施例 21	
アンダー	接着剤	アンダー	接着剤	アンダー	接着剤
コート層	層	コート層	層	コート層	層

(A) 成分

RIACRYL 3801^{*1}

RIACRYL 3500 ^{*2}	10	45	10	45	10	45
RIACRYL 3100 ^{*3}						
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}						
SR-440 ^{*9}	10	3	10	3	10	3
AMP-60G ^{*10}						
スチレン						
多官能性化合物						
9PG ^{*11}	14		14		14	
APG-400 ^{*12}		15		15		15
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}	18		18		18	
ビームセット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	18		18		18	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア		15				
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン						
アクリルアミド					4	15
N-ビニルピロリドン						
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン		4				
2-メチルイミダゾール			4	15		
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}		8		8		8
KAYARAD TPA-320 ^{*18}	12		12		12	
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	6		6		6	
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	6		6		6	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16		10		10		10
イソバン 10 ^{*7}						
パイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						

NANOMER PGW ^{*22}	2	2	2	2	2	2
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	2	2	2	2	2	2
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	500	1000	500	1000	500
紫外線照射時間 (秒)	10	5	10	5	10	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	147		152		227	
ゴム付着	C		C		A	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		—		—	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	ゴム層より高い		ゴム層より高い		ゴム層より高い	

第 1 - 1 0 表

	実施例 2 2		比較例 7		実施例 2 3	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}	10	45	10	54	10	54
RIACRYL 3100 ^{*3}						
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}						
SR-440 ^{*9}	10	3	10		10	
AMP-60G ^{*10}						
スチレン				23		
多官能性化合物						
9PG ^{*11}	14					
APG-400 ^{*12}		15	14	14	14	14
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}	18		18		18	
ビームセツト 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	18		18		18	
(B) 成分						
アミン化合物						

ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキューアー5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						23
4-ビニルピリジン						
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン	4	15	4		4	
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}		8				
KAYARAD TPA-320 ^{*18}	12		12	6	12	6
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	6		6		6	
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	6		6		6	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16		10				
イソパン 10 ^{*7}						
バイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}		2				
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	2	2	2	3	2	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	500	1000	500	1000	500
紫外線照射時間 (秒)	10	5	10	5	10	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	208		15		229	
ゴム付着	A		E		A	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		—		—	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		—		—	

第 1 - 1 1 表

	比較例 8		実施例 2 4		実施例 2 5	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}	10	53	10	53	10	53
RIACRYL 3100 ^{*3}						
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}		5		4		3
SR-440 ^{*9}	10		10		10	5
AMP-60G ^{*10}						
スチレン		14		8		6
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}	14	14	14	14	14	14
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}	18		18		18	
ビームセット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	18		18		18	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー 5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン				6		10
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン	4		4		4	
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}						
KAYARAD TPA-320 ^{*18}	12	6	12	6	12	6
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	6		6		6	
ビームセット 710 ^{*20}						

ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	6	5	6	6	6	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16						
イソパン 10 ^{*7}						
パイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}						
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	2	3	2	3	2	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	500	1000	500	1000	500
紫外線照射時間 (秒)	10	5	10	5	10	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	14		100		259	
ゴム付着	E		C		A+	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		167		160	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		ゴム層より高い		ゴム層より高い	

第 1 - 1 2 表

	実施例 2 6		実施例 2 7		実施例 2 8	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}	10	53	10	38	10	29
RIACRYL 3100 ^{*3}						
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}						
SR-440 ^{*9}	10		10		10	
AMP-60G ^{*10}		4				
スチレン		3				
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						

APG-400 ^{*12}	14	14	14	14	14	10
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}	18		18		18	
ビームセット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	18		18		18	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン		14		39		53
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン	4		4		4	
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}						
KAYARAD TPA-320 ^{*18}	12	6	12	6	12	5
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	6		6		6	
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	6	3	6		6	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16						
イソバン 10 ^{*7}						
バイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}						
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	2	3	2	3	2	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	500	1000	500	1000	500
紫外線照射時間 (秒)	10	5	10	5	10	5
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	245		233		162	

ゴム付着	A	A	B
コード引張テスト結果			
コード引張力 (N/本)	—	—	—
ゴム付着	—	—	—
示差走査熱量計試験結果			
反応熱ピーク温度 (°C)	—	144	—
走査型電顕—X線物質分析			
接着剤組成物層の硫黄量	—	ゴム層より高い	—

第1-13表

	比較例 9		実施例 29		実施例 30	
	アンダーコート層	接着剤層	アンダーコート層	接着剤層	アンダーコート層	接着剤層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}	10		10	44	10	44
RIACRYL 3100 ^{*3}						
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}						
SR-440 ^{*9}	10		10		10	
AMP-60G ^{*10}						
スチレン						
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}	14		14	14	14	14
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}	18		18		18	
ヒートセツト 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	18		18		18	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキューアー 5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン				10		10
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン		100		23		23
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン	4		4		4	

加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}						
KAYARAD TPA-320 ^{*18}	12		12	6	12	6
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	6		6		6	
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	6		6		6	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16						
イソパン 10 ^{*7}						
バイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}						
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	2		2	3	2	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	500	0	0	0	0
紫外線照射時間 (秒)	10	5	0	0	0	0
EB 照射量 (MRad)	0	0	40	20	40	15
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	13		231		224	
ゴム付着	E		A		A	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (℃)	—		—		—	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		—		—	

第 1-14 表

	実施例 3 1		実施例 3 2		実施例 3 3	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}	10	47	10	47	10	47
RIACRYL 3100 ^{*3}						
BAC45 ^{*4}						

(D) 成分

単官能性化合物

SR-285^{*8}SR-440^{*9}AMP-60G^{*10}

スチレン

多官能性化合物

9PG^{*11}APG-400^{*12}

10

10

10

14

14

14

14

14

14

(E) 成分

SR-348^{*13}KAYARAD R551^{*14}ビームセット 750^{*15}KAYARAD R-712^{*16}

18

18

18

18

18

18

(B) 成分

アミン化合物

ジブチルアミン

エチレンジアミン

トーマイド 252^{*25}フジキュアー 5100^{*26}

アニリン

ピリジン

テトラメチルチオウレア

重合性モノマー

4-ビニルピリジン

アクリルアミド

N-ビニルピロリドン

加硫促進剤

ジフェニルグアニジン

2-メチルイミダゾール

10

10

10

23

23

23

4

4

4

(C) または (F) 成分

KAYARAD THE-330^{*17}KAYARAD TPA-320^{*18}KAYARAD TPA-330^{*19}ビームセット 710^{*20}ビームセット 700^{*21}

12

6

12

6

12

6

6

6

6

エポキシ化合物

ENA^{*6}

高分子フィラー

HYCAR ATBN^{*5} 1300×16イソバン 10^{*7}パイロン 300^{*27}

無機フィラー

NANOMER PGW^{*22}

光開始剤

KAYACURE DETX-S^{*23}

8

8

8

KAYACURE DMBI*24						
被着体	ホ° リエステルフィルム		ホ° リエステルフィルム		ホ° リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	0	1000	0	0	0
紫外線照射時間 (秒)	10	0	10	0	0	0
EB 照射量 (MRad)	0	15	0	7	25	7
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	239		215		244	
ゴム付着	A		A		A	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		—		—	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		—		—	

第 1 - 1 5 表

	比較例 1 0		比較例 1 1		実施例 3 4	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}	10		10	47		
RIACRYL 3100 ^{*3}					10	54
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}						
SR-440 ^{*9}	10	44	10	30	10	
AMP-60G ^{*10}						
スチレン						
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}	14	14	14	14	14	14
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}	18		18		18	
ビ [*] -4セツト 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	18		18		18	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						

フジキュアー5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン		10				
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン		23				23
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン	4		4		4	
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}						
KAYARAD TPA-320 ^{*18}	12	6	12	6	12	6
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	6		6		6	
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	6		6		8	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16						
イソバン 10 ^{*7}						
バイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}						
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	2	3	2	3	0	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	0	0	0	0	0	0
紫外線照射時間 (秒)	0	0	0	0	0	0
EB 照射量 (MRad)	40	7	40	7	20	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	9		13		86	
ゴム付着	E		E		D	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		—		142	
走査型電顕-X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		—		ゴム層より高い	

第1-16表

	実施例 3 5		実施例 3 6		比較例 1 2	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}						
RIACRYL 3100 ^{*3}	10	54	10	54	10	
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}						
SR-440 ^{*9}	10		10		10	54
AMP-60G ^{*10}						
スチレン						
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}	14	14	14	14	14	14
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}						
KAYARAD R551 ^{*14}	18		18		18	
ビームセット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	18		18		18	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン				10		
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー 5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン				13		23
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン	4		4		4	
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール		23				
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}						
KAYARAD TPA-320 ^{*18}	12	6	12	6	12	6
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	6		6		6	
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	6		6		6	

高分子フィラー

HYCAR ATBN*⁵ 1300×16イソバン 10*⁷バイロン 300*²⁷

無機フィラー

NANOMER PGW*²²

光開始剤

KAYACURE DETX-S*²³KAYACURE DMBI*²⁴

被着体	ホ ^o リエステルフィルム		ホ ^o リエステルフィルム		ホ ^o リエステルフィルム	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	0	1000	0	1000	0
紫外線照射時間 (秒)	10	0	10	0	10	0
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	40	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	189		175		16	
ゴム付着	B		B		E	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		—		—	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		—		—	

第1-17表

	比較例 1 3		比較例 1 4		実施例 3 7	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801* ¹						
RIACRYL 3500* ²						
RIACRYL 3100* ³	10	54	5	55	5	55
BAC45* ⁴						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285* ⁸						
SR-440* ⁹	10	23				
AMP-60G* ¹⁰			9		9	
スチレン				17		
多官能性化合物						
9PG* ¹¹						
APG-400* ¹²	14	14	9	18	9	18
(E) 成分						
SR-348* ¹³						

KAYARAD R551 ^{*14}	18					
ビームセット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}	18		20		20	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン						
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン						17
アクリルアミド			6		6	
N-ビニルピロリドン	4					
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}			15	7	15	7
KAYARAD TPA-320 ^{*18}	12	6				
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	6					
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}						
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	6		20		20	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16			6		6	
イソバン 10 ^{*7}			7		7	
バイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}						
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	2	3	3	3	3	3
KAYACURE DMBI ^{*24}						
被着体	ホ [*] リエステルフィルム		ホ [*] リエステルコート [*]		ホ [*] リエステルコート [*]	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	0	1000	1000	1000	1000
紫外線照射時間 (秒)	10	0	10	10	10	10
EB 照射量 (MRad)	40	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	11		—		—	
ゴム付着	E		—		—	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	—		4		22	

ゴム付着	—	E	A
示差走査熱量計試験結果			
反応熱ピーク温度 (°C)	—	—	—
走査型電顕—X線物質分析			
接着剤組成物層の硫黄量	—	—	—

第1-18表

	実施例 38		実施例 39		実施例 40	
	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層	アンダー コート層	接着剤 層
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}					6	50
RIACRYL 3500 ^{*2}	6	50				
RIACRYL 3100 ^{*3}			6	56		
BAC45 ^{*4}						
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}	8				10	
SR-440 ^{*9}			10	8		
AMP-60G ^{*10}	5	15				10
スチレン					6	
多官能性化合物						
9PG ^{*11}	12				14	
APG-400 ^{*12}		20	10	10		20
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}	32					
KAYARAD R551 ^{*14}			20			
ビーマット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}					30	
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}						
フジキュアー5100 ^{*26}			10			
アニリン						
ピリジン		5		15		
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン						
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン			9			10
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						

(C) または (F) 成分

KAYARAD THE-330 ^{*17}						8
KAYARAD TPA-320 ^{*18}						
KAYARAD TPA-330 ^{*19}	20	7				
ビームセット 710 ^{*20}					15	
ビームセット 700 ^{*21}			10	8		
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}			20			
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16						
イソバン 10 ^{*7}					5	
パイロン 300 ^{*27}	14				10	
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}			2		2	
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	3	3			2	2
KAYACURE DMBI ^{*24}			3	3		
被着体	ホ [*] リエステルコート [*]		ホ [*] リエステルコート [*]		ホ [*] リエステルコート [*]	
放射線処理条件						
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
紫外線照射時間 (秒)	10	10	10	10	10	10
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	0	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	15		20		19	
ゴム付着	B		A		B	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		—		—	
走査型電顕-X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		—		—	

第 1 - 1 9 表

	実施例 4 1		実施例 4 2		実施例 4 3	
	アンダー	接着剤	アンダー	接着剤	アンダー	接着剤層
	コート層	層	コート層	層	コート層	
(A) 成分						
RIACRYL 3801 ^{*1}						
RIACRYL 3500 ^{*2}						
RIACRYL 3100 ^{*3}			6	56	6	56
BAC45 ^{*4}	5	50				
(D) 成分						
単官能性化合物						
SR-285 ^{*8}	10					

SR-440 ^{*9}						
AMP-60G ^{*10}		15	15	8	15	8
スチレン						
多官能性化合物						
9PG ^{*11}						
APG-400 ^{*12}	10	15	15	10	15	10
(E) 成分						
SR-348 ^{*13}	32					
KAYARAD R551 ^{*14}			20		20	
ビームセット 750 ^{*15}						
KAYARAD R-712 ^{*16}						
(B) 成分						
アミン化合物						
ジブチルアミン						
エチレンジアミン						
トーマイド 252 ^{*25}	10		10		10	
フジキュアー5100 ^{*26}						
アニリン						
ピリジン		10				
テトラメチルチオウレア						
重合性モノマー						
4-ビニルピリジン				16		16
アクリルアミド						
N-ビニルピロリドン						
加硫促進剤						
ジフェニルグアニジン						
2-メチルイミダゾール						
(C) または (F) 成分						
KAYARAD THE-330 ^{*17}	20	7				
KAYARAD TPA-320 ^{*18}						
KAYARAD TPA-330 ^{*19}						
ビームセット 710 ^{*20}						
ビームセット 700 ^{*21}			12	8	12	8
エポキシ化合物						
ENA ^{*6}	10		20		20	
高分子フィラー						
HYCAR ATBN ^{*5} 1300×16						
イソパン 10 ^{*7}						
バイロン 300 ^{*27}						
無機フィラー						
NANOMER PGW ^{*22}						
光開始剤						
KAYACURE DETX-S ^{*23}	3	3				
KAYACURE DMBI ^{*24}			2	2	2	2
被着体	ホ [*] リエステルコート [*]		ホ [*] リエステルコート [*]		ナイロンコート [*]	
放射線処理条件						

紫外線照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000	1000	0	1000
紫外線照射時間 (秒)	10	10	10	10	0	10
EB 照射量 (MRad)	0	0	0	0	40	0
フィルム剥離テスト結果						
剥離強度 (N/25mm)	—		—		—	
ゴム付着	—		—		—	
コード引張テスト結果						
コード引張力 (N/本)	16		22		24	
ゴム付着	B		A		A	
示差走査熱量計試験結果						
反応熱ピーク温度 (°C)	—		—		—	
走査型電顕—X線物質分析						
接着剤組成物層の硫黄量	—		—		—	

(注) :

(A) 成分

* 1 ~ * 3 メタクリレートグラフト化ポリブタジエン

* 4 メタクリレート基末端のポリブタジエン

5 (D) 成分

単官能性化合物

* 8 テトラヒドロフリルモノアクリレート

* 9 イソオクチルアクリレート

* 10 フェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート

10 多官能性化合物

* 11 ポリプレングリコールジメタクリレート

* 12 ポリプレングリコールジアクリレート

(E) 成分

* 13 エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート

15 * 14 エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート

* 15 エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート

* 16 エトキシ化ビスフェノールFジアクリレート

(B) 成分

* 25 脂肪族ポリアミン

20 * 26 変性脂肪族ポリアミン

(C) 又は (F) 成分

- * 17 ペンタエリスリトールポリエトキシアクリレート
- * 18, * 19 ペンタエリスリトールポリプロポキシアクリレート
- * 20 ペンタエリスリトールポリアクリレート
- * 21 ジペンタエリスリトールポリアクリレート
- 5 エポキシ化合物
 - * 6 エポキシノボラックアクリレート
- 高分子フィラー
 - * 5 アミン基変性アクリロニトリルブタジエンコポリマー
 - * 7 イソブチレンと無水マレイン酸の共重合物
- 10 * 27 熱可塑性高分子量ポリエステル樹脂
- 無機フィラー
 - * 22 モンモリロナイトクレー
- 光開始剤
 - * 23 2, 4-ジエチルチオキサントン
- 15 * 24 p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル

産業上の利用の可能性

- 本発明によれば、ゴムと被着体とを接着剤組成物を介して接着するにあたり、接着剤組成物に紫外線又は放射線照射した後、これを未加硫ゴムと圧着して加硫
- 20 することにより、ゴムと被着体との間に優れた接着力が得られる。従って、本発明は、ゴムと被着体との接着を必要とするゴム補強材やゴム物品の製造に有効に適用することができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 重量平均分子量500～100,000の共役ジエン系重合体および(B)電子対供与性の塩基性化合物を含有することを特徴とする接着剤組成物。
- 5 2. 前記電子対供与性の塩基性化合物(B)を、前記共役ジエン系重合体(A)100重量部当たり、0.2～50重量部含むことを特徴とする請求項1記載の接着剤組成物。
3. 前記接着剤組成物100重量部と硫黄3重量部からなる混合物の、昇温速度5℃/分で示差走査熱量計により測定した反応熱曲線が、前記共役ジエン系重合体(A)100重量部と硫黄3重量部からなる混合物の、同様にして測定した反応熱曲線には見られない、加硫反応に伴う反応熱ピークを温度190℃以下の領域に示すことを特徴とする請求項1又は2に記載の接着剤組成物。
- 10 4. 前記接着剤組成物と硫黄を含む被着ゴム混合物とを接着した複合体において、接着面に垂直な断面の硫黄原子による蛍光X線カウント量を電子顕微鏡-X線物質分析により測定した場合に、被着ゴム内での硫黄カウント量の平均分布量より、接着剤層の硫黄カウント量が多くなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物。
- 15 5. (C) 紫外線又は放射線照射により架橋可能な官能基を1分子中に3個以上有する化合物及び／又は(D)紫外線又は放射線照射によりラジカル重合が可能な官能基を1又は2個有する化合物をさらに含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の接着剤組成物。
- 20 6. 前記共役ジエン系重合体(A)の末端基が、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又はアリル基であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の接着剤組成物。
- 25 7. 前記共役ジエン系重合体(A)の末端基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の接着剤組成物。
8. 前記電子対供与性の塩基性化合物(B)が、不対電子を有する窒素原子を含む化合物、又は、熱分解により不対電子を有する構造を含む化合物を生成する化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の接着剤組成物。
- 30

9. 前記不対電子を有する窒素原子を含む化合物がアミン化合物、又は、脂肪族アミン残基または複素環系アミン残基を含み、かつ、炭素-炭素二重結合を有する重合性モノマーであることを特徴とする請求項8記載の接着剤組成物。

10. 前記アミン化合物が、脂肪族アミン、芳香族アミン、アルデヒドアミン、グアニジン類、チオ尿酸類、又は複素環系アミンであることを特徴とする請求項9記載の接着剤組成物。

11. 前記脂肪族アミンがジブチルアミン、エチレンジアミン、又は、ポリエチレンポリアミンあり、前記芳香族アミンがアニリン、*m*-フェニレンジアミン、又は、2, 4-トルイレンジアミンであり、前記アルデヒドアミンが*n*-ブチルアルデヒドアニリンであり、前記グアニジン類がジフェニルグアニジン又はジオルトトリルグアニジンであり、前記チオ尿酸類がチオカルバニリド、ジエチルチオ尿素、又は、テトラメチルチオ尿素であり、前記複素環系アミンがピリジン又は2-メチルイミダゾールであることを特徴とする請求項10記載の接着剤組成物。

12. 前記重合性モノマーが、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、*m*-(*N*, *N*-ジメチルアミノ)スチレン、*p*-(*N*, *N*-ジメチルアミノ)スチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-イソプロピルアクリルアミド、*N*-*n*-ブチルアクリルアミド、*N*-*n*-オクチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、1-ビニルイミダゾール、アリルアミン、2, 5-ジスチリルピリジン、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N*-ビニル-2-ピロリドン、2-ビニル-2*H*-インダゾール、4-ジイソプロピルアミノ-1-ブテン、トランス-2-ブテン-1, 4-ジアミン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、4-メチル-5-ビニルチアゾール、*N*-ビニルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、及びアクリロイルモルホリン、*N*, *N*-ジエチルアクリルアミドからなる群より選ばれた少なくとも一の化合物であることを特徴とする請求項9記載の接着剤組成物。

13. 前記熱分解により不対電子を有する構造を含む化合物を生成する化合物が加硫促進剤であることを特徴とする請求項8記載の接着剤組成物。

14. 前記熱分解により不対電子を有する構造を含む化合物を生成する化合物

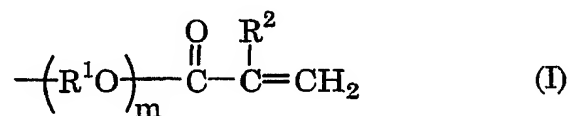
がテトラメチルチウラムジスルフィドであることを特徴とする請求項 8 記載の接着剤組成物。

15. 前記化合物 (C) を、前記共役ジエン系重合体 (A) 100 重量部当たり、30～80 重量部含むことを特徴とする請求項 5 記載の接着剤組成物。

5 16. 前記化合物 (C) が、アクリロイル基及び／又はメタアクリロイル基で変性されたノボラック型フェノール樹脂を含むことを特徴とする請求項 5 又は 15 に記載の接着剤組成物。

17. エポキシ化合物、無機フィラー、及び、高分子フィラーからなる群から選ばれた少なくとも一つの添加剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1～16
10 のいずれかに記載の接着剤組成物。

18. (A) 重量平均分子量 500～100,000 の共役ジエン系重合体、(C) 分子中に 3 個以上のアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記一般式 (I) :



15 (R¹は炭素数 2～5 のアルキレン基を示し、R²は水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基を示す。m は 0～5 の整数である。) で表される官能基を有する化合物、及び (D) 分子内に 1 個又は 2 個のアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする紫外線又は放射線硬化性接着剤組成物。

20 19. 前記共役ジエン系重合体 (A) の末端基が、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又はアリル基であることを特徴とする請求項 18 記載の紫外線又は放射線硬化性接着剤組成物。

25 20. 前記共役ジエン系重合体 (A) の末端基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項 18 記載の紫外線又は放射線硬化性接着剤組成物。

21. 前記共役ジエン系重合体 (A) 成分 100 重量部に対して、前記化合物 (C) 成分を 30～80 重量部及び前記化合物 (D) を 3～60 重量部含むこと

を特徴とする請求項 18～20 のいずれかに記載の紫外線又は放射線硬化性接着剤組成物。

22. エポキシ化合物、無機フィラー、高分子フィラー、及び、塩基性化合物からなる群から選ばれた少なくとも一つの添加剤をさらに含むことを特徴とする

5 請求項 18～21 のいずれかに記載の接着剤組成物。

23. 被着体表面の少なくとも一部を請求項 1～22 のいずれかに記載の接着剤組成物で被覆して接着剤層を形成し、必要に応じて該接着剤層を紫外線又は放射線照射した後、未加硫ゴムを該接着剤層に圧着しながら加硫処理し、被着体とゴムとを接着剤組成物を介して接着することを特徴とする、ゴムと被着体との接着方法。

10

24. 請求項 1～17 のいずれかに記載の接着剤組成物を使用し、前記接着剤層を紫外線又は放射線照射することなく加硫処理することを特徴とする請求項 23 の接着方法。

25. 請求項 18～22 のいずれかに記載の接着剤組成物を使用し、前記接着剤層を紫外線又は放射線照射した後、加硫処理することを特徴とする請求項 22 の接着方法。

15

26. 放射線が、電子線又はガンマ線であることを特徴とする請求項 25 記載の接着方法。

27. 被着体が、プラスチック材からなることを特徴とする請求項 23～26 のいずれかに記載の接着方法。

20

28. プラスチック材が、フィルム、繊維、不織布、モノフィラメントコード、マルチフィラメントコード及び樹脂成形品からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 27 記載の接着方法。

29. ゴムがジエン系ゴムであることを特徴とする請求項 23～28 のいずれかに記載の接着方法。

25

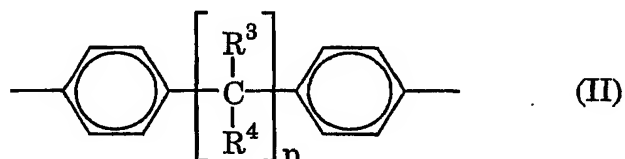
30. ゴムの加硫剤が硫黄であることを特徴とする請求項 23～29 のいずれかに記載の接着方法。

31. 被着体表面の少なくとも一部に、アンダーコート層を塗膜した後、その上に前記接着剤層を形成することを特徴とする請求項 23～30 のいずれかに記載の接着方法。

30

32. アンダーコート層を紫外線又は放射線照射した後、前記接着剤層を形成することを特徴とする請求項31記載の接着方法。

33. アンダーコート層を構成するアンダーコート組成物が、(E)下記一般式(II)：



5

(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。 n は1～3の整数である。)で表されるビスフェノール骨格を有する化合物と、(F)分子内に3個以上のアクリロイルオキシ基及び／又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項31又は32記載の接着方法。

10

34. 前記アンダーコート組成物が、さらにエポキシ化合物、無機フィラー、高分子フィラー及び塩基性化合物からなる群から選ばれた少なくとも一つの添加剤を含むことを特徴とする請求項33記載の接着方法。

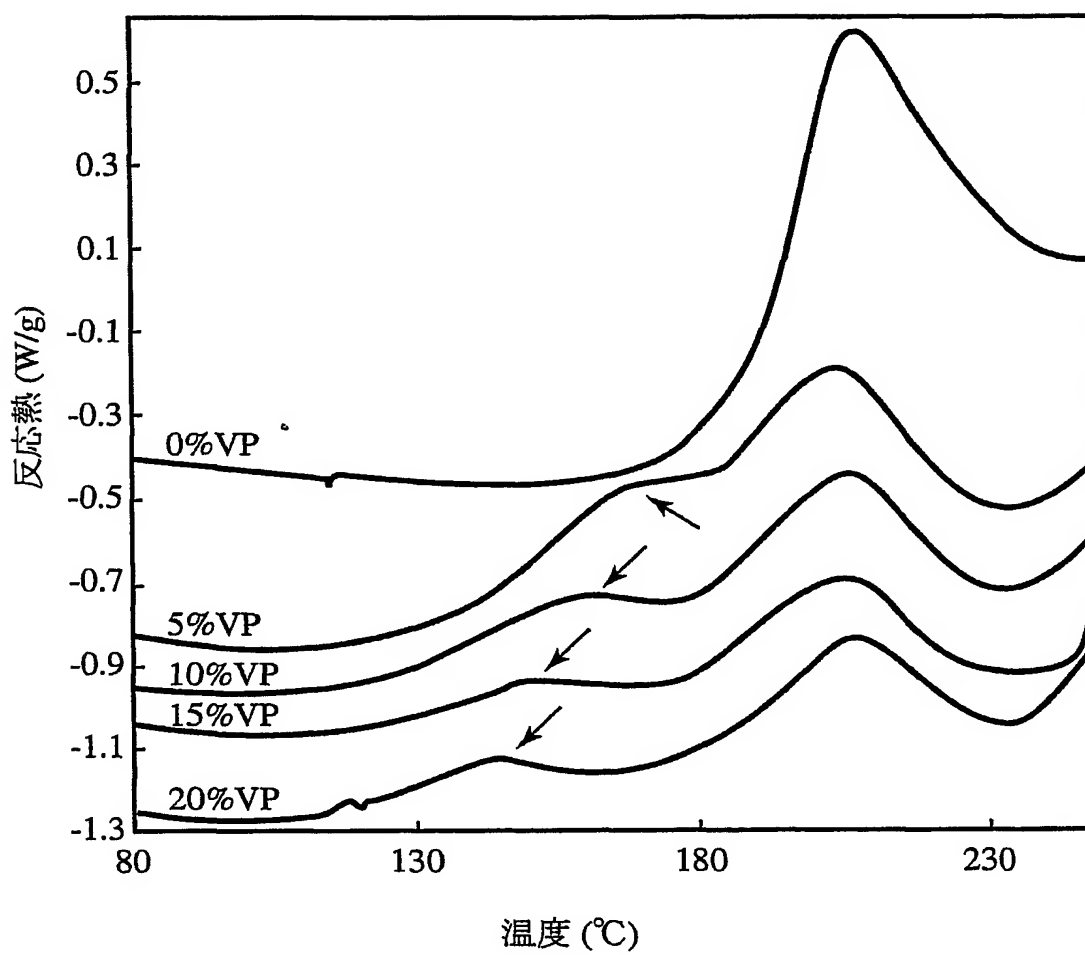
35. 請求項23～34のいずれかに記載の接着方法により得られたことを特徴とするゴム補強材。

15

36. 請求項35のゴム補強材を用いて製造されたことを特徴とするゴム物品。

37. 請求項35のゴム補強材を用いて製造されたことを特徴とするタイヤ。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J109/00, B32B25/04, C08J5/12, B60C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J109/00, B32B25/04, C08J5/12, B60C9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 672713 A1. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 September, 1995 (20.09.95), Claims & JP 7-258476 A	1
X	EP 389140 A1 (Bridgestone Corp.), 26 September, 1990 (26.09.90), Claims & JP 2-251586 A	1
X	JP 62-100536 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 May, 1987 (11.05.87), Claims; page 3, lower right column to page 4, upper left column (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2002 (20.08.02)Date of mailing of the international search report
03 September, 2002 (03.09.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04953

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 54-100448 A (Sanyo Trading Co., Ltd.), 08 August, 1979 (08.08.79), Claims (Family: none)	1
P	JP 2002-037962 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Claims & WO 02/08333 A1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04953

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Although the common matter to claims 1-37 is "an adhesive composition characterized by comprising (A) a conjugated diene polymer having a weight-average molecular weight of 500 to 100,000 and (B) a basic compound capable of donating an electron pair" set forth in claim 1, as a result of partial search, the common matter is disclosed in documents cited in second sheet and is therefore not novel, thus being not a special technical feature as provided for in PCT Rule 13.2. Further, there is no other common matter considered to be a special technical feature. Accordingly, claims 1-37 are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04953

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

single general inventive concept. Among claims 2-37, additionally, there is no group of inventions so linked as to form a single general inventive concept. Therefore, 37 inventions are described in claims 1-37.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J109/00, B32B 25/04, C08J 5/12, B60C 9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J109/00, B32B 25/04, C08J 5/12, B60C 9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 672713 A1 (SUMITOMO CHEMICAL Co. LTD) 1995. 09. 20, CLAIMS & JP 7-258476 A	1
X	EP 389140 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 1990. 09. 26, CLAIMS & JP 2-251586 A	1
X	JP 62-100536 A (横浜ゴム株式会社) 1987. 05. 11, 特許請求の範囲, 第3頁右下欄-第4頁左上欄 (ファミ	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.08.02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和



4V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	リーなし)	
X	JP 54-100448 A (三洋貿易株式会社) 1979. 08. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
P	JP 2002-037962 A (三井化学株式会社) 2002. 02. 06, 特許請求の範囲 &WO 02/08333 A1	1

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-37に共通な事項は、請求の範囲1に記載された「(A) 重量平均分子量500~100,000の共役ジエン系重合体および(B) 電子対供与性の塩基性化合物を含有することを特徴とする接着剤組成物」であるが、部分的調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された各文献に開示されており、新規性を有しておらず、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえず、また、他に特別な技術的特徴となりうる共通事項が存在するものとも認められず、請求の範囲1-37が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とは認められない。そして、請求の範囲2-37が、単一の一般的発明概念を形成するように連関する発明群が存するものとも認められず、従って、請求の範囲1-37には37の発明が記載されているものと認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。